

中文



STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.C

HOME

ABOUT SIPO

NEWS

LAW &amp; POLICY

SPECIAL TOPIC

CHINA IP NEWS

**Title: Compound comprising crosslinked polyrotaxane**

Application Number	01808727	Application Date	2001.04.27
Publication Number	1426424	Publication Date	2003.06.25
Priority Information	JP129467/002000/4/28		
International Classification	C08B37/16;A61L27/18;A61L15/26;A61F2/10;A61F2/14;A61F2/16;A61F2/08;A61F2/30;A61K47/40;C09J201/00;C09D201/00;C08J3/24;B60C1/00		
Applicant(s) Name	Centre for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd.		
Address			
Inventor(s) Name	Okumura Yasushi;Ito Kohzo		
Patent Agency Code	72001	Patent Agent	liu yuanjin pang lizhi

**Abstract**

A novel compound and novel gelatinous substance which have high absorbability, evenness in expansion, and elasticity. Although conventional gels include chemical gels and physical gels, no novel gels or compounds have been realized which have fracture resistance, high entropy elasticity, and biodegradability. The invention provides a novel compound and a novel gelatinous substance which each comprises a crosslinked polyrotaxane obtained by chemically bonding two or more polyrotaxane molecules through the cyclic molecules or rotators thereof.

Machine Translation

Close

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08B 37/16



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01808727.2

A61L 27/18 A61L 15/26

A61F 2/10 A61F 2/14

A61F 2/16 A61F 2/08

A61F 2/30 A61K 47/40

C09J201/00 C09D201/00

C08J 3/24 B60C 1/00

[43] 公开日 2003 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 1426424A

[22] 申请日 2001.4.27 [21] 申请号 01808727.2

[30] 优先权

[32] 2000.4.28 [33] JP [31] 129467/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/03717 2001.4.27

[87] 国际公布 WO01/83566 日 2001.11.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.28

[71] 申请人 株式会社先端科学技术孵化中心

地址 日本东京都

[72] 发明人 奥村泰志 伊藤耕三

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 9 页 说明书 23 页 附图 3 页

[54] 发明名称 包含交联聚轮烷的化合物

[57] 摘要

本发明涉及有高吸收性、均一膨胀性、和弹性的新型化合物和新型凝胶状物质。以往,作为凝胶,存在着化学凝胶和物理凝胶,但具有耐破坏性、高弹性、和生物降解性的新型凝胶和化合物尚未实现。因此,本发明提供具有通过使 2 个以上聚轮烷分子经其环状分子或转子彼此化学结合而得到的交联聚轮烷的新型化合物和新型凝胶状物质。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种包含交联聚轮烷的化合物, 其中, 有在第 1 环状分子的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状而形成的第 1 聚轮烷即在该第 1 直链状分子的两末端有第 1 封端基且该第 1 封端基以不会使所述第 1 环状分子脱离的方式配置的第 1 聚轮烷, 和在第 2 环状分子的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状而形成的第 2 聚轮烷即在该第 2 直链状分子的两末端有第 2 封端基且该第 2 封端基以不会使所述第 2 环状分子脱离的方式配置的第 2 聚轮烷, 所述第 1 和第 2 环状分子的环是实质上的环, 且所述第 1 环状分子中至少一个和所述第 2 环状分子中至少一个是经由化学键结合的。

2. 权利要求 1 记载的化合物, 其中, 第 1 封端基因有庞大体积和/或离子性而不会使所述第 1 环状分子脱离。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 记载的化合物, 其中, 第 2 封端基因有庞大体积和/或离子性而不会使所述第 2 环状分子脱离。

4. 一种包含交联聚轮烷的化合物, 其中, 有在第 1 环状分子的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状而形成的第 1 聚轮烷即在该第 1 直链状分子的两末端有第 1 封端基且该第 1 封端基有不会使所述第 1 环状分子脱离的足够庞大体积的第 1 聚轮烷, 和在第 2 环状分子的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状而形成的第 2 聚轮烷即在该第 2 直链状分子的两末端有第 2 封端基且该第 2 封端基有不会使所述第 2 环状分子脱离的足够庞大体积的第 2 聚轮烷, 且所述第 1 环状分子中至少一个和所述第 2 环状分子中至少一个是经由化学键结合的。

5. 权利要求 1~权利要求 4 中任何一项记载的化合物, 其中, 至少 2 个第 1 环状分子由 1 个第 1 直链状分子包接成串刺状, 且至少 2 个第 2 环状分子由 1 个第 2 直链状分子包接成串刺状。

6. 权利要求 1~权利要求 5 中任何一项记载的化合物, 其中, 以第 1 环状分子由第 1 直链状分子包接成串刺状时第 1 环状分子受到最大限度包接的量为第 1 最大包接量, 当其值为 1 时, 所述第 1 环状分子是以所述第 1 最大包接量的 0.001~0.6 的量由直链状分子包接成串刺状的, 而且以第 2 环状分子由第 2 直链状分子包接成串刺状时第 2 环状分子受到最大限度包接的量为第 2 最大包接量, 当其值为 1 时, 所述第 2 环状分子是以所述第 2 最大包接量的 0.001~6 的量由直链状

分子包接成串刺状的。

7. 权利要求 1~权利要求 6 中任何一项记载的化合物, 其中, 第 1 环状分子和第 2 环状分子既可以相同也可以不同。

8. 权利要求 1~权利要求 7 中任何一项记载的化合物, 其中, 第 1 直链状分子和第 2 直链状分子既可以相同也可以不同。

9. 权利要求 1~权利要求 8 中任何一项记载的化合物, 其中, 第 1 直链状分子和/或第 2 直链状分子是其分子量在 1,000 以上例如 1,000 ~ 1,000,000, 较好在 5,000 以上例如 5,000 ~ 1,000,000 或 5,000 ~ 500,000, 更好在 10,000 以上例如 10,000 ~ 1,000,000、10,000 ~ 500,000 或 10,000 ~ 300,000 者。

10. 权利要求 1~权利要求 9 中任何一项记载的化合物, 其中, 第 1 封端基和第 2 封端基既可以相同也可以不同。

11. 权利要求 1~权利要求 10 中任何一项记载的化合物, 其中, 处于第 1 直链状分子一端的第 1 封端基和处于第 1 直链状分子另一端的第 1 封端基既可以相同也可以不同, 且处于第 2 直链状分子一端的第 2 封端基和处于第 2 直链状分子另一端的第 2 封端基既可以相同也可以不同。

12. 权利要求 1~权利要求 11 中任何一项记载的化合物, 其中, 第 1 和/或第 2 环状分子选自环糊精类、冠醚类、苯并冠醚类、二苯并冠醚类、和二环己烷并冠醚类组成的一组。

13. 权利要求 1~权利要求 12 中任何一项记载的化合物, 其中, 第 1 和/或第 2 直链状分子选自聚乙二醇、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二烯、聚丙二醇、聚四氢呋喃、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、和聚丙烯组成的一组。

14. 权利要求 1~权利要求 13 中任何一项记载的化合物, 其中, 封端基选自二硝基苯基类、环糊精类、金刚烷基类、三苯甲基类、荧光黄类和茈类组成的一组。

15. 权利要求 1~权利要求 14 中任何一项记载的化合物, 其中, 封端基是分子量为 1,000 ~ 1,000,000 的高分子主链或侧链。

16. 权利要求 1~权利要求 15 中任何一项记载的化合物, 其中, 所述第 1 环状分子中至少一个和所述第 2 环状分子中至少一个是由交联剂化学结合的。

17. 权利要求 1~权利要求 16 中任何一项记载的化合物, 其中, 交联剂是其分子量不足 2,000、较好不足 1,000、更好不足 600、最好不足 400 者。

18. 权利要求 16 或 17 记载的化合物, 其中, 所述交联剂选自氰脲酰氯、1,3,5-苯三酰氯、对苯二甲酰氯、表氯醇、二溴苯、戊二醛、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二乙烯基砜、1,1-羰基二咪唑和烷氧基甲硅烷类组成的一组。

19. 权利要求 1~权利要求 18 中任何一项记载的化合物, 其中所述环状分子是 $\alpha$ -环糊精、所述直链状分子是聚乙二醇、所述封端基是二硝基苯基、交联剂是氰脲酰氯。

20. 权利要求 1~权利要求 19 中任何一项记载的化合物, 其中, 化合物是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

21. 一种交联聚轮烷, 它是有在 $\alpha$ -环糊精分子的开口部由聚乙二醇分子包接成串刺状而形成的聚轮烷分子即在该聚乙二醇分子两末端有封端基且该封端基以不会使所述 $\alpha$ -环糊精分子脱离的方式配置的至少 2 个聚轮烷分子的化合物, 该 2 个聚轮烷分子的 $\alpha$ -环糊精分子彼此是经由化学键结合的。

22. 权利要求 21 记载的交联聚轮烷, 其中, 第 1 封端基是因有庞大体积和/或离子性而不会使所述第 1 环状分子脱离的。

23. 权利要求 21 或权利要求 22 记载的交联聚轮烷, 其中, 第 2 封端基是因有庞大体积和/或离子性而不会使所述第 2 环状分子脱离的。

24. 一种交联聚轮烷, 它是有在 $\alpha$ -环糊精分子的开口部由聚乙二醇分子包接成串刺状而形成的聚轮烷分子即在该聚乙二醇分子的两末端有封端基且该封端基有不会使所述 $\alpha$ -环糊精分子脱离的足够庞大体积的至少 2 个聚轮烷分子的化合物, 该 2 个聚轮烷分子的 $\alpha$ -环糊精分子彼此是经由化学键结合的。

25. 权利要求 21~权利要求 24 中任何一项记载的交联聚轮烷, 其中, 该 2 个聚轮烷分子是至少 2 个 $\alpha$ -环糊精分子由 1 个聚乙二醇分子包接成串刺状而形成的。

26. 权利要求 21~权利要求 25 中任何一项记载的交联聚轮烷, 其中, 以多个 $\alpha$ -环糊精分子由聚乙二醇分子包接成串刺状时第 1  $\alpha$ -

环糊精分子受到最大限度包接的量为最大包接量，当其值为 1 时，所述 $\alpha$ -环糊精分子可以以所述最大包接量的 0.001~0.6 的值由聚乙二醇分子包接成串刺状。

27. 权利要求 21~权利要求 26 中任何一项记载的交联聚轮烷，  
5 其中，封端基可以选自二硝基苯基类、环糊精类、金刚烷基类、三苯甲基类、荧光黄类和芘类组成的一组。

28. 权利要求 21~权利要求 27 中任何一项记载的交联聚轮烷，  
其中，聚乙二醇是其分子量在 1,000 以上例如 1,000~1,000,000，较好  
在 5,000 以上例如 5,000~1,000,000 或 5,000~500,000，更好在 10,000  
10 以上例如 10,000~1,000,000、10,000~500,000 或 10,000~300,000 者。

29. 权利要求 21~权利要求 28 中任何一项记载的交联聚轮烷，  
其中，封端基是分子量为 1,000~1,000,000 的高分子的主链或侧链。

30. 权利要求 21~权利要求 29 中任何一项记载的交联聚轮烷，  
其中，化学键是用交联剂形成的。

31. 权利要求 21~权利要求 30 中任何一项记载的交联聚轮烷，  
15 其中，所述交联剂的分子量不足 2,000、较好不足 1,000、更好不足 600、  
最好不足 400。

32. 权利要求 30 或 31 记载的交联聚轮烷，其中，所述交联剂选  
自氰脲酰氯、1,3,5-苯三酰氯、对苯二甲酰氯、表氯醇、二溴苯、戊  
20 二醛、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二乙烯基砷、1,1-羰基二咪  
唑和烷氧基甲硅烷类组成的一组。

33. 权利要求 21~权利要求 32 中任何一项记载的交联聚轮烷，  
其中，该交联聚轮烷是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

34. 一种包含交联聚轮烷的化合物的制造方法，所述方法是一种  
25 包含下列步骤的包含交联聚轮烷的化合物的制造方法：使环状分子和  
直链状分子混合，从而在环状分子的开口部由直链状分子包接成串刺  
状而形成的聚轮烷的制备步骤；以使所述环状分子不脱离串刺状态的  
方式用封端基使该直链状分子的两末端封闭的步骤；使环状分子彼此  
经由化学键结合而使 2 个以上聚轮烷交联的步骤；而且所述环状分子  
30 的环是实质上的环。

35. 一种包含交联聚轮烷的化合物的制造方法，包含使环状分子  
和直链状分子混合，从而在环状分子的开口部由直链状分子包接成串

刺状而形成的聚轮烷的制造步骤；以使所述环状分子不脱离串刺状态的方式用封端基使该直链状分子的两末端封闭的步骤；使环状分子彼此经由化学键结合而使2个以上聚轮烷交联的步骤。

36. 权利要求34或权利要求35记载的方法，其中，所述直链状分子的两末端的封端基既可以相同也可以不同。

37. 权利要求34~权利要求36中任何一项记载的方法，其中，封端基因具有庞大体积和/或离子性而不会使所述环状分子脱离串刺状态。

38. 权利要求34~权利要求37中任何一项记载的方法，其中，在聚轮烷制备步骤中，为了使至少2个环状分子由1个直链状分子包接成串刺状，设定或控制制备条件，包括制备时间和制备温度。

39. 权利要求34~权利要求38中任何一项记载的方法，其中，在聚轮烷制备步骤中，为了使以环状分子由直链状分子包接成串刺状时环状分子受到最大限度包接的量为最大包接量，当其值为1时，环状分子以最大包接量的0.001~0.6、较好0.01~0.5、更好0.05~0.4的值由直链状分子包接成串刺状，以控制制备条件。

40. 权利要求34~权利要求39中任何一项记载的方法，其中，该化合物是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

41. 交联聚轮烷的制造方法，包含使 $\alpha$ -环糊精和聚乙二醇混合，从而在 $\alpha$ -环糊精的开口部由聚乙二醇包接成串刺状而形成的聚轮烷的制备步骤；以使 $\alpha$ -环糊精不脱离串刺状态的方式用封端基使聚乙二醇分子的两末端封闭的步骤；使 $\alpha$ -环糊精彼此经由化学键结合从而使2个以上的聚轮烷分子交联的步骤。

42. 权利要求41记载的方法，其中，封端基有庞大的体积和/或离子性，因此，可以使环状分子不脱离串刺状态。

43. 权利要求41或权利要求42记载的方法，其中，在聚轮烷制备步骤中，为了使至少2个 $\alpha$ -环糊精由1个聚乙二醇分子包接成串刺状，设定或控制了制备条件，包括制备时间和制备温度。

44. 权利要求41~权利要求43中任何一项记载的方法，其中，在聚轮烷制备步骤中，为了使以 $\alpha$ -环糊精由聚乙二醇分子包接成串刺状时 $\alpha$ -环糊精受到最大限度包接的量为最大包接量、当其值为1时， $\alpha$ -环糊精以最大包接量的0.001~0.6、较好0.01~0.5、更好0.05~0.4

的值由聚乙二醇分子包接成串刺状，以控制制备条件。

45. 权利要求 41~权利要求 44 中任何一项记载的方法，其中，交联聚轮烷是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

46. 一种包含交联聚轮烷的化合物的制造方法，包含提供具有第 1 实质性环和第 2 实质性环的双环分子的步骤；使该双环分子和第 1 直链状分子以及第 2 直链状分子混合，从而在双环分子的第 1 环的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状而在第 2 环的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状且由该双环分子交联的交联聚轮烷的制备步骤；和以使所述双环分子不脱离串刺状态的方式用封端基使该直链状分子的两末端封闭的步骤。

47. 权利要求 46 记载的方法，其中，第 1 直链状分子和第 2 直链状分子既可以相同也可以不同。

48. 权利要求 46 或权利要求 47 记载的方法，其中，第 1 实质性环和/或第 2 实质性环是开环的，因而在封端步骤前和/或封端步骤后包含一个使所述开环闭环的步骤。

49. 权利要求 46~权利要求 48 中任何一项记载的方法，其中，所述直链状分子两末端的封端基既可以相同也可以不同。

50. 权利要求 46~权利要求 49 中任何一项记载的方法，其中，封端基因有庞大体积和/或离子性而不会使所述环状分子脱离串刺状态。

51. 权利要求 46~权利要求 50 中任何一项记载的方法，其中，在交联聚轮烷制备步骤中，每 1 个直链状分子把至少 2 个双环分子包接成串刺状。

52. 权利要求 46~权利要求 51 中任何一项记载的方法，其中，在交联聚轮烷制备步骤中，为了使每 1 个直链状分子能把至少 2 个双环分子包接成串刺状，设定或控制制备条件，包括制备时间和制备温度。

53. 权利要求 46~权利要求 52 中任何一项记载的方法，其中，在交联聚轮烷制备步骤中，以双环分子由直链状分子包接成串刺状时双环分子受到最大限度包接的量为最大包接量，当其值为 1 时，双环分子以最大包接量的 0.001~0.6 的值由直链状分子包接成串刺状。

54. 权利要求 46~权利要求 53 中任何一项记载的方法，其中，



在交联聚轮烷制备步骤中，为了以双环分子由直链状分子包接成串刺状时双环分子受到最大限度包接的量为最大包接量，当其值为 1 时，双环分子以最大包接量的 0.001~0.6 的值由直链状分子包接成串刺状，设定或控制制备条件，包括制备时间和制备温度。

- 5        55. 权利要求 46~权利要求 54 中任何一项记载的方法，其中，该化合物是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

- 10       56. 包含由第 1 聚轮烷和第 2 聚轮烷交联而生成的交联聚轮烷的化合物，其中，所述第 1 聚轮烷是在第 1 环状分子的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状形成的，并在该第 1 直链状分子的两末端有第 1 封端基且该第 1 封端基以不会使所述第 1 环状分子脱离的方式配置，  
15       第 2 聚轮烷是在第 2 环状分子的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状形成的，并在该第 2 直链状分子的两末端有第 2 封端基且该第 2 封端基以不会使所述第 2 环状分子脱离的方式配置，所述第 1 和第 2 环状分子的环是实质上的环，所述交联是所述第 1 环状分子中至少一个  
和所述第 2 环状分子中至少一个经由化学键结合形成的，所述第 1 环状分子可在第 1 直链状分子上移动，所述第 2 环状分子可在第 2 直链状分子上移动，对所述化合物加力时，所述第 1 和第 2 环状分子移动以使得所述力均匀分散，从而在所述化合物中引起粘弹性。

- 20       57. 权利要求 1~权利要求 19 中任何一项记载的包含交联聚轮烷的化合物，其中，所述第 1 环状分子可在第 1 直链状分子上移动，所述第 2 环状分子可在第 2 直链状分子上移动，对所述化合物加力时，所述第 1 和第 2 环状分子移动以使得所述力均匀分散，从而可以在所述化合物中引起粘弹性。

- 25       58. 包含由第 1 聚轮烷和第 2 聚轮烷交联而生成的交联聚轮烷的化合物，其中，所述第 1 聚轮烷是在第 1 环状分子的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状形成的，并在该第 1 直链状分子的两末端有第 1 封端基且该第 1 封端基以不会使所述第 1 环状分子脱离的方式配置，  
30       第 2 聚轮烷是在第 2 环状分子的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状形成的，并在该第 2 直链状分子的两末端有第 2 封端基且该第 2 封端基以不会使所述第 2 环状分子脱离的方式配置，所述第 1 和第 2 环状分子的环是实质上的环，所述交联是所述第 1 环状分子中至少一个和所述第 2 环状分子中至少一个经由化学键结合形成的，并通过控制

从下列组成的一组中选择的任何一种来控制所述化合物的粘弹性：所述第 1 直链状分子上所述第 1 环状分子的包接量；所述第 2 直链状分子上所述第 2 环状分子的包接量；所述第 1 和第 2 直链状分子的分子量和刚直性；以及所述第 1 环状分子和第 2 环状分子的交联程度。

- 5        59. 权利要求 1~权利要求 19 中任何一项记载的包含交联聚轮烷的化合物，其中，通过控制从下列组成的一组中选择的任何一种来控制所述化合物的粘弹性：所述第 1 直链状分子上所述第 1 环状分子的包接量；所述第 2 直链状分子上所述第 2 环状分子的包接量；所述第 1 和第 2 直链状分子的分子量和刚直性；以及所述第 1 环状分子和第 2 环状分子的交联程度。

60. 接触眼镜，包含有权利要求 1~权利要求 19 和权利要求 56~59 中任何一项记载的交联聚轮烷的化合物。

61. 生物材料，包含有权利要求 1~权利要求 19 和权利要求 56~59 中任何一项记载的交联聚轮烷的化合物。

- 15       62. 医疗用材料，包含有权利要求 1~权利要求 19 和权利要求 56~59 中任何一项记载的交联聚轮烷的化合物。

63. 轮胎，包含有权利要求 1~权利要求 19 和权利要求 56~59 中任何一项记载的交联聚轮烷的化合物。

- 20       64. 涂布剂，包含有权利要求 1~权利要求 19 和权利要求 56~59 中任何一项记载的交联聚轮烷的化合物。

65. 粘合剂，包含有权利要求 1~权利要求 19 和权利要求 56~59 中任何一项记载的交联聚轮烷的化合物。

- 25       66. 权利要求 21~权利要求 32 中任何一项记载的交联聚轮烷，其中，所述 $\alpha$ -环糊精分子可在聚乙二醇分子上移动，对所述交联聚轮烷加力时，所述 $\alpha$ -环糊精对聚乙二醇分子相对移动以使得该力均匀分散，从而可在所述交联聚轮烷中引起粘弹性。

- 30       67. 权利要求 21~权利要求 32 中任何一项记载的交联聚轮烷，其中，通过控制从下列组成的一组中选择的任何一种来控制所述交联聚轮烷的粘弹性：所述聚乙二醇分子上所述 $\alpha$ -环糊精分子的包接量；所述聚乙二醇分子的分子量和刚直性；和所述 $\alpha$ -环糊精分子彼此的交联程度。

68. 接触眼镜，包含权利要求 21~权利要求 32、权利要求 66、

和权利要求 67 中任何一项记载的交联聚轮烷。

69. 生物材料，包含权利要求 21～权利要求 32、权利要求 66、和权利要求 67 中任何一项记载的交联聚轮烷。

5 70. 医疗用材料，包含权利要求 21～权利要求 32、权利要求 66、和权利要求 67 中任何一项记载的交联聚轮烷。

71. 轮胎，包含权利要求 21～权利要求 32、权利要求 66、和权利要求 67 中任何一项记载的交联聚轮烷。

72. 涂布剂，包含权利要求 21～权利要求 32、权利要求 66、和权利要求 67 中任何一项记载的交联聚轮烷。

10 73. 粘合剂，包含权利要求 21～权利要求 32、权利要求 66、和权利要求 67 中任何一项记载的交联聚轮烷。

## 包含交联聚轮烷的化合物

技术领域

- 5 本发明涉及有高吸收性、均一膨胀性、和弹性或粘弹性的新型化合物和新型凝胶状物质。详细地说，本发明涉及具有通过使 2 个以上聚轮烷分子经由其环状分子或转子彼此化学结合而得到的交联聚轮烷的化合物。

背景技术

- 10 先有技术上，存在着种种化学凝胶和物理凝胶。这些当中，化学凝胶一般都有高分子彼此交联的所谓网目构造。这种网目构造由于从交联点到下一个交联点的距离不是均一的，因而在对化学凝胶施加张力的情况下，有会从交联点间距离短的部位破坏、从而造成不均匀破坏这样的问题。此外，物理凝胶是借助于多个聚合物之间的引力而凝
- 15 胶化的。然而，物理凝胶有在借助于引力形成的构造上容易发生永久变形、在高温或溶剂中溶解、在低温发生结晶这样的问题。

- 进而，交联点可移动的凝胶、多个聚合物彼此可滑动的凝胶、所谓剥离凝胶或滑动凝胶，从 1950 年代起就有人提出了模式，学识上是众所周知的。此外，对这样的凝胶存在的可能性也有种种议论。然而，
- 20 这样的凝胶是尚未实现的，其实现成为各学者之间注目的目标。

- 另一方面，特开平 6-25307 号公报公开了所谓聚轮烷这样的化合物。这种化合物是使作为转子 (rotator) 的多个  $\alpha$ -环糊精分子和作为轴 (axis) 的聚乙二醇分子以在一分子中非共有结合的方式一体化，并在轴的两末端以封端基封端的分子。即公开了  $\alpha$ -环糊精分子由聚乙二醇分子包接成串刺状，且以使该  $\alpha$ -环糊精不脱离该聚乙二醇的方式用
- 25 封端基使该聚乙二醇的两末端封闭的化合物。

- 然而，虽然存在着历来众所周知的种种化学凝胶，但这些全都具有会因张力而慢慢破坏的性质。即，虽然因应力而变形的化学凝胶总体上维持其形状，但由于微观上化学凝胶的一部分受到破坏，因而有
- 30 化学凝胶徐徐破坏这样的问题。进而，物理凝胶在其性质上通常有容易发生永久变形、在高温或溶剂中溶解、在低温结晶的问题。

此外，所谓剥离凝胶或滑动凝胶虽然在理论上有议论，但尚未变

成现实。

进而，特开平 6-25307 号公报虽然公开了新型化合物聚轮烷及其制法，但并未明确指出其用途。

#### 发明内容

5 因此，本发明的目的是要提供具有先有技术化学凝胶和物理凝胶所没有的构造和性质的新型凝胶，即第 3 凝胶。

进而，本发明的目的，除上述目的外或加之上述目的，是要提供借助于可移动交联点使应力分散于凝胶内部或化合物内部从而破坏强度比化学凝胶高的新型凝胶和新型化合物。

10 进而，本发明的目的，除上述目的外或加之上述目的，是要提供比物理凝胶更富于熵弹性的新型凝胶和新型化合物。

进而，本发明的目的，除上述目的外或加之上述目的，是要提供微生物容易降解的生物降解性的新型凝胶和生物降解性的新型化合物。

15 本发明者等人进行锐意探讨的结果，发现借助于以下发明 (1) ~ (77) 可以达到上述目的。

即，(1) 一种包含交联聚轮烷的化合物，其中，有在第 1 环状分子的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状而形成的第 1 聚轮烷即在该第 1 直链状分子的两末端有第 1 封端基且该第 1 封端基以不会使所述第 1 环状分子脱离的方式配置的第 1 聚轮烷，和在第 2 环状分子的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状而形成的第 2 聚轮烷即在该第 2 直链状分子的两末端有第 2 封端基且该第 2 封端基以不会使所述第 2 环状分子脱离的方式配置的第 2 聚轮烷，所述第 1 和第 2 环状分子的环是实质上的环，且所述第 1 环状分子中至少一个和所述第 2 环状分子中至少一个是经由化学键结合的。

(2) 在 (1) 的化合物中，第 1 封端基可以是因有庞大体积和/或离子性而不会使所述第 1 环状分子脱离的基团。

(3) 在 (1) 或 (2) 的化合物中，第 2 封端基可以是因有庞大体积和/或离子性而不会使所述第 2 环状分子脱离的基团。

30 (4) 一种包含交联聚轮烷的化合物，其中，有在第 1 环状分子的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状而形成的第 1 聚轮烷即在该第 1 直链状分子的两末端有第 1 封端基且该第 1 封端基有不会使所述第 1

环状分子脱离的足够庞大体积的第 1 聚轮烷，和在第 2 环状分子的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状而形成的第 2 聚轮烷即在该第 2 直链状分子的两末端有第 2 封端基且该第 2 封端基有不会使所述第 2 环状分子脱离的足够庞大体积的第 2 聚轮烷，且所述第 1 环状分子中至少一个和所述第 2 环状分子中至少一个是经由化学键结合的。

(5) 在 (1) ~ (4) 的化合物中，可以有至少 2 个第 1 环状分子由 1 个第 1 直链状分子包接成串刺状，且至少 2 个第 2 环状分子由 1 个第 2 直链状分子包接成串刺状。

(6) 在 (1) ~ (5) 中任何一项的化合物中，以第 1 环状分子由第 1 直链状分子包接成串刺状时第 1 环状分子受到最大限度包接的量为第 1 最大包接量，当其值为 1 时，所述第 1 环状分子可以是以所述第 1 最大包接量的 0.001 ~ 0.6、较好 0.01 ~ 0.5、更好 0.05 ~ 0.4 的量由直链状分子包接成串刺状的，而且以第 2 环状分子由第 2 直链状分子包接成串刺状时第 2 环状分子受到最大限度包接的量为第 2 最大包接量，当其值为 1 时，所述第 2 环状分子可以是以所述第 2 最大包接量的 0.001 ~ 6、较好 0.01 ~ 0.5、更好 0.05 ~ 0.4 的量由直链状分子包接成串刺状的。

(7) 在 (1) ~ (6) 的化合物中，第 1 环状分子和第 2 环状分子既可以相同也可以不同。

(8) 在 (1) ~ (7) 的化合物中，第 1 直链状分子和第 2 直链状分子既可以相同也可以不同。

(9) 在 (1) ~ (8) 的化合物中，第 1 直链状分子和/或第 2 直链状分子可以是其分子量在 1,000 以上例如 1,000 ~ 1,000,000，较好在 5,000 以上例如 5,000 ~ 1,000,000 或 5,000 ~ 500,000，更好在 10,000 以上例如 10,000 ~ 1,000,000、10,000 ~ 500,000 或 10,000 ~ 300,000 者。

(10) 在 (1) ~ (9) 的化合物中，第 1 封端基和第 2 封端基既可以相同也可以不同。

(11) 在 (1) ~ (10) 的化合物中，处于第 1 直链状分子一端的第 1 封端基和处于第 1 直链状分子另一端的第 1 封端基既可以相同也可以不同，且处于第 2 直链状分子一端的第 2 封端基和处于第 2 直链状分子另一端的第 2 封端基既可以相同也可以不同。

(12) 在 (1) ~ (11) 的化合物中，第 1 和/或第 2 环状分子可

以选自环糊精类、冠醚类、苯并冠醚类、二苯并冠醚类、和二环己烷并冠醚类组成的一组。

- (13) 在(1)~(12)的化合物中,第1和/或第2直链状分子可以选自聚乙二醇、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二烯、聚丙二醇、  
5 聚四氢呋喃、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、和聚丙烯组成的一组,特别好的是聚乙二醇。

(14) 在(1)~(13)的化合物中,封端基可以选自二硝基苯基类、环糊精类、金刚烷基类、三苯甲基类、荧光黄类和茈类组成的一组。

- 10 (15) 在(1)~(14)的化合物中,封端基可以是分子量为1,000~1,000,000的高分子主链或侧链。

(16) 在(1)~(15)的化合物中,所述第1环状分子中至少一个和所述第2环状分子中至少一个可以由交联剂化学结合的。

- (17) 在(16)的化合物中,交联剂的分子量可以是不足2,000、  
15 较好不足1,000、更好不足600、最好不足400的。

(18) 在(16)或(17)的化合物中,所述交联剂可以选自氰脲酰氯、1,3,5-苯三酰氯、对苯二甲酰氯、表氯醇、二溴苯、戊二醛、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二乙烯基砷、1,1-羰基二咪唑和烷氧基甲硅烷类组成的一组。

- 20 (19) 在(1)~(18)的化合物中,所述环状分子是 $\alpha$ -环糊精、所述直链状分子是聚乙二醇、所述封端基是二硝基苯基、交联剂是氰脲酰氯者。

(20) 在(1)~(19)的化合物中,该化合物是弹性材料或溶剂吸收材料。

- 25 (21) 在(1)~(19)的化合物中,该化合物是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

- (22) 一种交联聚轮烷,它是有在 $\alpha$ -环糊精分子的开口部由聚乙二醇分子包接成串刺状而形成的聚轮烷分子即在该聚乙二醇分子两末端有封端基且该封端基以不会使所述 $\alpha$ -环糊精分子脱离的方式配置的  
30 至少2个聚轮烷分子的化合物,该2个聚轮烷分子的 $\alpha$ -环糊精分子彼此是经由化学键结合的。

(23) 在(22)的交联聚轮烷中,第1封端基可以是因有庞大体

积和/或离子性而不会使所述第 1 环状分子脱离的。

(24) 在 (22) 或 (23) 的交联聚轮烷中, 第 2 封端基可以是因有庞大体积和/或离子性而不会使所述第 2 环状分子脱离的。

5 (25) 一种交联聚轮烷, 它是有在  $\alpha$ -环糊精分子的开口部由聚乙二醇分子包接成串刺状而形成的聚轮烷分子即在该聚乙二醇分子的两末端有封端基且该封端基有不会使所述  $\alpha$ -环糊精分子脱离的足够庞大体积的至少 2 个聚轮烷分子的化合物, 该 2 个聚轮烷分子的  $\alpha$ -环糊精分子彼此是经由化学键结合的。

10 (26) 在 (22) ~ (25) 中任何一项的交联聚轮烷中, 该 2 个聚轮烷分子可以是至少 2 个  $\alpha$ -环糊精分子由 1 个聚乙二醇分子包接成串刺状而形成的。

15 (27) 在 (22) ~ (26) 中任何一项的交联聚轮烷中, 以多个  $\alpha$ -环糊精分子由聚乙二醇分子包接成串刺状时第 1  $\alpha$ -环糊精分子受到最大限度包接的量为最大包接量, 当其值为 1 时, 所述  $\alpha$ -环糊精分子可以以所述最大包接量的 0.001 ~ 0.6、较好 0.01 ~ 0.5、更好 0.05 ~ 0.4 的值由聚乙二醇分子包接成串刺状。

(28) 在 (22) ~ (27) 中任何一项的交联聚轮烷中, 封端基可以选自二硝基苯基类、环糊精类、金刚烷基类、三苯甲基类、荧光黄类和茈类组成的一组。

20 (29) 在 (22) ~ (28) 中任何一项的交联聚轮烷中, 聚乙二醇可以是其分子量在 1,000 以上例如 1,000 ~ 1,000,000, 较好在 5,000 以上例如 5,000 ~ 1,000,000 或 5,000 ~ 500,000, 更好在 10,000 以上例如 10,000 ~ 1,000,000、10,000 ~ 500,000 或 10,000 ~ 300,000 者。

25 (30) 在 (22) ~ (29) 中任何一项的交联聚轮烷中, 封端基可以是有分子量 1,000 ~ 1,000,000 的高分子的主链或侧链。

(31) 在 (22) ~ (30) 中任何一项的交联聚轮烷中, 化学键可以用交联剂形成的。

(32) 在 (31) 的交联聚轮烷中, 交联剂的分子量可以是不足 2,000、较好不足 1,000、更好不足 600、最好不足 400。

30 (33) 在 (31) 或 (32) 的交联聚轮烷中, 所述交联剂可以选自氰脲酰氯、1, 3, 5-苯三酰氯、对苯二甲酰氯、表氯醇、二溴苯、戊二醛、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二乙烯基砷、1, 1-羰基二咪唑



和烷氧基甲硅烷类组成的一组。

(34) 在 (22) ~ (33) 中任何一项的交联聚轮烷中, 该交联聚轮烷是弹性材料或溶剂吸收材料。

5 (35) 在 (22) ~ (33) 中任何一项的交联聚轮烷中, 该交联聚轮烷是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

(36) 一种包含交联聚轮烷的化合物的制造方法, 是一种包含下列步骤的包含交联聚轮烷的化合物的制造方法: 使环状分子和直链状分子混合, 从而在环状分子的开口部由直链状分子包接成串刺状而形成的聚轮烷的制备步骤; 以使所述环状分子不脱离串刺状态的方式用封端基使该直链状分子的两末端封闭的步骤; 使环状分子彼此经由化学键结合而使 2 个以上聚轮烷交联的步骤; 而且所述环状分子的环是实质上的环。

15 (37) 一种包含交联聚轮烷的化合物的制造方法, 包含使环状分子和直链状分子混合, 从而在环状分子的开口部由直链状分子包接成串刺状而形成的聚轮烷的制造步骤; 以使所述环状分子不脱离串刺状态的方式用封端基使该直链状分子的两末端封闭的步骤; 使环状分子彼此经由化学键结合而使 2 个以上聚轮烷交联的步骤。

(38) 在 (36) 或 (37) 的方法中, 所述直链状分子的两末端的封端基既可以相同也可以不同。

20 (39) 在 (36) ~ (38) 的方法中, 封端基可以是因具有庞大体积和/或离子性而不会使所述环状分子脱离串刺状态者。

(40) 在 (36) ~ (39) 的方法的聚轮烷制备步骤中, 为了使至少 2 个环状分子由 1 个直链状分子包接成串刺状, 可以设定或控制制备条件, 该制备条件除制备时间和温度等外还可以列举在环状分子的饱和溶液中溶解过剩的直链状分子。

25 (41) 在 (36) ~ (40) 的方法的聚轮烷制备步骤中, 为了使以环状分子由直链状分子包接成串刺状时环状分子受到最大限度包接的量为最大包接量, 当其值为 1 时, 环状分子以最大包接量的 0.001 ~ 0.6、较好 0.01 ~ 0.5、更好 0.05 ~ 0.4 的值由直链状分子包接成串刺状, 可以控制制备条件, 该制备条件除制备时间和温度等外还可以列举在环状分子的饱和溶液中溶解过剩的直链状分子。

(42) 在 (36) ~ (41) 的方法中, 该化合物是弹性材料或溶剂

吸收材料。

(43) 在 (36) ~ (41) 的方法中, 该化合物是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

5 (44) 交联聚轮烷的制造方法, 包含使 $\alpha$ -环糊精和聚乙二醇混合, 从而在 $\alpha$ -环糊精的开口部由聚乙二醇包接成串刺状而形成的聚轮烷的制备步骤; 以使 $\alpha$ -环糊精不脱离串刺状态的方式用封端基使聚乙二醇分子的两末端封闭的步骤; 使 $\alpha$ -环糊精彼此经由化学键结合从而使 2 个以上的聚轮烷分子交联的步骤。

10 (45) 在 (44) 的方法中, 封端基有庞大的体积和/或离子性, 因此, 可以使环状分子不脱离串刺状态。

(46) 在 (44) 或 (45) 的方法的聚轮烷制备步骤中, 为了使至少 2 个 $\alpha$ -环糊精由 1 个聚乙二醇包接成串刺状, 可以控制制备条件, 该制备条件除制备时间和温度等外, 还可以列举在 $\alpha$ -环糊精的饱和溶液中溶解过剩的聚乙二醇等。

15 (47) 在 (44) ~ (46) 的方法的聚轮烷制备步骤中, 为了使以 $\alpha$ -环糊精由聚乙二醇分子包接成串刺状时 $\alpha$ -环糊精受到最大限度包接的量为最大包接量、当其值为 1 时、 $\alpha$ -环糊精以最大包接量的 0.001 ~ 0.6、较好 0.01 ~ 0.5、更好 0.05 ~ 0.4 的值由聚乙二醇分子包接成串刺状, 可以控制制备条件, 该制备条件除制备时间和温度等外, 还可以  
20 列举在 $\alpha$ -环糊精的饱和溶液中溶解过剩的聚乙二醇等。

(48) 在 (44) ~ (47) 的方法中, 交联聚轮烷是弹性材料或溶剂吸收材料。

(49) 在 (44) ~ (47) 的方法中, 交联聚轮烷是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

25 (50) 一种包含交联聚轮烷的化合物的制造方法, 包含提供具有第 1 实质性环和第 2 实质性环的双环分子的步骤; 使该双环分子和第 1 直链状分子以及第 2 直链状分子混合, 从而在双环分子的第 1 环的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状而在第 2 环的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状且由该双环分子交联的交联聚轮烷的制备步骤;  
30 和以使所述双环分子不脱离串刺状态的方式用封端基使该直链状分子的两末端封闭的步骤。

(51) 在 (50) 的方法中, 第 1 直链状分子和第 2 直链状分子既

可以相同也可以不同。

(52) 在 (50) 或 (51) 的方法中, 第 1 直链状分子和/或第 2 直链状分子可以是其分子量在 1,000 以上例如 1,000 ~ 1,000,000, 较好在 5,000 以上例如 5,000 ~ 1,000,000 或 5,000 ~ 500,000, 更好在 10,000 以上例如 10,000 ~ 1,000,000、10,000 ~ 500,000 或 10,000 ~ 300,000 者。

(53) 在 (50) ~ (52) 中任何一项的方法中, 第 1 实质性环和/或第 2 实质性环是开环的, 因而在封端步骤前和/或封端步骤后可以包含一个使所述开环闭环的步骤。

(54) 在 (50) ~ (53) 的方法中, 所述直链状分子两末端的封端基既可以相同也可以不同。

(55) 在 (50) ~ (54) 的方法中, 封端基可以是因有庞大体积和/或离子性而不会使所述环状分子脱离串刺状态者。

(56) 在 (50) ~ (55) 的方法的交联聚轮烷制备步骤中, 每 1 个直链状分子可以把至少 2 个双环分子包接成串刺状; 进而, 为了达到这样的构成, 可以设定或控制制备条件; 该制备条件除制备时间和温度等外, 还可以列举在环状分子的饱和溶液中溶解过剩的直链状分子。

(57) 在 (50) ~ (56) 的方法的交联聚轮烷制备步骤中, 以双环分子由直链状分子包接成串刺状时双环分子受到最大限度包接的量为最大包接量, 当其值为 1 时, 双环分子可以以最大包接量的 0.001 ~ 0.6、较好 0.01 ~ 0.5、更好 0.05 ~ 0.4 的值由直链状分子包接成串刺状, 而且可以控制其制备条件, 该制备条件除制备时间和温度等外, 还可以列举在环状分子的饱和溶液中溶解过剩的直链状分子等。

(58) 在 (50) ~ (57) 的方法中, 该化合物是弹性材料或溶剂吸收材料。

(59) 在 (50) ~ (57) 的方法中, 该化合物是粘弹性材料或溶剂吸收材料。

(60) 所述化合物, 是包含由第 1 聚轮烷和第 2 聚轮烷交联而生成的交联聚轮烷的化合物, 其中, 所述第 1 聚轮烷是在第 1 环状分子的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状形成的, 并在该第 1 直链状分子的两末端有第 1 封端基且该第 1 封端基以不会使所述第 1 环状分子脱离的方式配置, 第 2 聚轮烷是在第 2 环状分子的开口部由第 2 直

链状分子包接成串刺状形成的，并在该第 2 直链状分子的两末端有第 2 封端基且该第 2 封端基以不会使所述第 2 环状分子脱离的方式配置，所述第 1 和第 2 环状分子的环是实质上的环，所述交联是所述第 1 环状分子中至少一个和所述第 2 环状分子中至少一个经由化学键结合形成的，所述第 1 环状分子可在第 1 直链状分子上移动，所述第 2 环状分子可在第 2 直链状分子上移动，对所述化合物加力时，所述第 1 和第 2 环状分子移动以使得所述力均匀分散，从而在所述化合物中引起粘弹性。

(61) 在上述 (1) ~ (19) 的包含交联聚轮烷的化合物中，所述第 1 环状分子可在第 1 直链状分子上移动，所述第 2 环状分子可在第 2 直链状分子上移动，对所述化合物加力时，所述第 1 和第 2 环状分子移动以使得所述力均匀分散，从而可以在所述化合物中引起粘弹性。

(62) 所述化合物，是包含由第 1 聚轮烷和第 2 聚轮烷交联而生成的交联聚轮烷的化合物，其中，所述第 1 聚轮烷是在第 1 环状分子的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺状形成的，并在该第 1 直链状分子的两末端有第 1 封端基且该第 1 封端基以不会使所述第 1 环状分子脱离的方式配置，第 2 聚轮烷是在第 2 环状分子的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状形成的，并在该第 2 直链状分子的两末端有第 2 封端基且该第 2 封端基以不会使所述第 2 环状分子脱离的方式配置，所述第 1 和第 2 环状分子的环是实质上的环，所述交联是所述第 1 环状分子中至少一个和所述第 2 环状分子中至少一个经由化学键结合形成的，并通过控制从下列组成的一组中选择的任何一种来控制所述化合物的粘弹性：所述第 1 直链状分子上所述第 1 环状分子的包接量；所述第 2 直链状分子上所述第 2 环状分子的包接量；所述第 1 和第 2 直链状分子的分子量和刚直性；以及所述第 1 环状分子和第 2 环状分子的交联程度。

(63) 在上述 (1) ~ (19) 的化合物中，可通过控制从下列组成的一组中选择的任何一种来控制所述化合物的粘弹性：所述第 1 直链状分子上所述第 1 环状分子的包接量；所述第 2 直链状分子上所述第 2 环状分子的包接量；所述第 1 和第 2 直链状分子的分子量和刚直性；以及所述第 1 环状分子和第 2 环状分子的交联程度。

(64) 接触眼镜，包含有上述 (1) ~ (19) 和 (60) ~ (63) 的

交联聚轮烷的化合物。

(65) 生物材料, 包含有上述 (1) ~ (19) 和 (60) ~ (63) 的交联聚轮烷的化合物。

5 (66) 医疗用材料, 包含有上述 (1) ~ (19) 和 (60) ~ (63) 的交联聚轮烷的化合物。

(67) 轮胎, 包含有上述 (1) ~ (19) 和 (60) ~ (63) 的交联聚轮烷的化合物。

(68) 涂布剂, 包含有上述 (1) ~ (19) 和 (60) ~ (63) 的交联聚轮烷的化合物。

10 (69) 粘合剂, 包含有上述 (1) ~ (19) 和 (60) ~ (63) 的交联聚轮烷的化合物。

(70) 在上述 (22) ~ (33) 中任何一项的交联聚轮烷中, 所述 $\alpha$ -环糊精分子可在聚乙二醇分子上移动, 对所述交联聚轮烷加力时, 所述 $\alpha$ -环糊精对聚乙二醇分子相对移动以使得该力均匀分散, 从而可  
15 在所述交联聚轮烷中引起粘弹性。

(71) 在上述 (22) ~ (33) 中任何一项的交联聚轮烷中, 可通过控制从下列组成的一组中选择的任何一种来控制所述交联聚轮烷的粘弹性: 所述聚乙二醇分子上所述 $\alpha$ -环糊精分子的包接量; 所述聚乙二醇分子的分子量和刚直性; 和所述 $\alpha$ -环糊精分子彼此的交联程度。

20 (72) 接触眼镜, 包含上述 (22) ~ (33)、(70) 和 (71) 中任何一项的交联聚轮烷。

(73) 生物材料, 包含上述 (22) ~ (33)、(70) 和 (71) 中任何一项的交联聚轮烷。

25 (74) 医疗用材料, 包含上述 (22) ~ (33)、(70) 和 (71) 中任何一项的交联聚轮烷。

(75) 轮胎, 包含上述 (22) ~ (33)、(70) 和 (71) 中任何一项的交联聚轮烷。

(76) 涂布剂, 包含上述 (22) ~ (33)、(70) 和 (71) 中任何一项的交联聚轮烷。

30 (77) 粘合剂, 包含上述 (22) ~ (33)、(70) 和 (71) 中任何一项的交联聚轮烷。

### 附图的简单说明

图 1 是聚轮烷分子的模式图。

图 2 是环状分子最大限度充满的、先有技术上某聚轮烷分子的模式图。

5 图 3 是本发明的交联聚轮烷的模式图。

图 4 是本发明的交联聚轮烷显示出高破坏强度的说明图。

### 发明实施形态

以下详细说明本发明。

10 本发明的新型化合物是包含 2 个以上聚轮烷分子、且该 2 个以上聚轮烷分子的环状分子彼此经由化学键交联的交联聚轮烷、或部分地包含该交联聚轮烷的化合物。

现在边参照图 1 边具体地说明本发明的新型聚合物。图 1 是本发明化合物中所包含的聚轮烷分子的模式显示图。图 1 中，聚轮烷分子 1 包含作为“转子”的 2 个以上的环状分子 3，将该环状分子的开口部包  
15 接成串刺状的作为“轴”的直链状分子 5，和位于该直链状分子的两端从而使该串刺状的环状分子不脱离的封端基 7。本发明的化合物有 2 个以上这种聚轮烷分子 1。

要说明的是，在本说明书中，“聚轮烷”或“聚轮烷分子”系指包含作为“转子”的环状分子和作为“轴”的直链状分子，并将该环  
20 状分子的开口部包接成串刺状而以非共价结合方式一体化的分子。进而，“封端化（的）聚轮烷（分子）”系指“聚轮烷（分子）”的直链状分子两末端由封端基封闭的分子。

环状分子 3 可以有至少 2 个存在于直链状分子 5 上。进而，环状分子 3 在直链状分子 5 上可最大限度存在的量即最大包接量为 1 时，  
25 相对于该值而言，可以以 0.001~0.6 的量、较好 0.01~0.5 的量、更好 0.05~0.4 的量存在。

图 2 是显示环状分子 3 在直链状分子 5 上最大限度存在时的聚轮烷分子 9 的模式图。即，本发明的化合物并不使用像图 2 的聚轮烷分子 9 那样紧密填充了环状分子 3 的包接化合物，而可以使用像图 1 的  
30 聚轮烷分子 1 那样稀疏地填充了环状分子 3 的包接化合物。

进而，本发明的新型化合物包含 2 个以上的图 1 的聚轮烷分子 1，而且其环状分子 3 彼此通过化学键结合或交联。

图 3 是本发明的新型化合物交联聚轮烷 10 的模式显示图。图 3 中，交联环状分子 11 是 2 个环状分子 3 用化学键结合或交联形成的，并由交联环状分子 11 将 2 个以上的聚轮烷分子 1 交联，从而形成交联聚轮烷 10。

5 要说明的是，本发明的化合物也将部分地包含该交联聚轮烷 10 的化合物包括在其范围内。

本发明的交联聚轮烷 10，如图 3 中所示，不存在直链状分子之间的直接交联点，是通过几何学上的拘束而凝胶化的。即，是与先有的物理凝胶或化学凝胶那样具有直接交联点的结构不同的结构。因此，  
10 本发明的化合物可以提供与先有凝胶不同的、有种种特性的新型凝胶或新型化合物。

具体地说，对本发明的化合物施加应力时，由于聚合物之间直接的交联不存在，因而通过使该化合物内的内部应力分散，就能产生高破坏强度。而且，即使在溶胀时，直链状分子也会形成并非徒劳的网  
15 目构造，因而可以产生更均匀且更高的溶胀特性。以下更详细地说明本发明化合物的特性。

图 1 中，环状分子 3 与直链状分子 5 处于非共价结合方式一体化的包接状态，而且环状分子 3 可以容易地在直链状分子 5 上沿 A 方向移动。特别是，环状分子 3 在大分子量的直链状分子 5 上稀疏地包接  
20 时，在 A 方向上的移动就变得更加容易。进而，如果相对地看，则图 1 的聚轮烷分子 1 中当环状分子 3 被固定时直链状分子 5 就处于可以容易地移动的状态。因此，如图 3 所示，即使环状分子 3 彼此形成了交联环状分子 11，直链状分子 5 也能容易地移动。

显示出这样的作用的本发明化合物，如图 4 中所示，即使在 B 方向  
25 向上有应力负荷的情况下，交联环状分子 11 或直链状分子 5 也能容易地移动，从而使内部应力变得均匀。因此，本发明的凝胶或化合物可以提供高破坏强度。进而，本发明的化合物，由于图 3 的交联聚轮烷 10 的构造的缘故，可以提供与先有物理凝胶相比时熵弹性非常高的化合物。总之，本发明的凝胶或化合物可以提供显示出高破坏强度的材料、  
30 显示出优异伸张性的材料、显示出优异复原性的材料、和/或熵弹性非常高的材料。

进而，本发明的化合物通过使其封端基脱除就可以分解成交联环

状分子、未交联的环状分子、直链状分子、和封端基。即，如上所述，环状分子或直链状分子可以相对容易地移动。如果脱除封端基，则环状分子就会脱离直链状分子而从串刺状态中解放出来，本发明的化合物就可以分解成各种构成物质。

- 5       例如，1) 回收分解的各种构成物质，从而能容易地循环使用。进而，2) 通过用可生物降解分子构成各种构成物质，就能更容易地处理本发明的化合物。即，本发明的化合物或凝胶可以提供环境保护等方面有效的所谓“环境上优异的”化合物或凝胶。

- 10       进而，本发明的化合物，因所使用的环状分子和直链状分子而异，显示出高吸湿性和高吸水性。即，通过使用亲水性物质作为环状分子和直链状分子，或者使用亲水性物质作为部分地包含本发明交联聚轮烷的化合物，本发明的化合物就显示出高吸湿性和高吸水性。此外，由于图3的交联聚轮烷10的构造的缘故，当显示吸水性或吸湿性时，会均匀膨胀。均匀膨胀是在先有技术上高吸水性聚合物或凝胶中没有  
15       观察到的现象。

以下详细说明本发明化合物中所包含的直链状分子、环状分子和封端基以及环状分子彼此的结合或交联。

#### 直链状分子

- 20       本发明化合物中所包含的直链状分子是能包接环状分子而以非共价结合方式一体化的分子或物质，只要是直链状的就没有特别限定。要说明的是，在本发明中，“直链状分子”系指包括高分子在内的分子，以及满足其它上述要件的所有物质。

- 25       进而，在本发明中，“直链状分子”的“直链”系指实质上的“直链”。即，只要作为转子的环状分子可以旋转，或环状分子在直链状分子上可以滑动或移动，则直链状分子也可以有支链。进而，“直链”的长度，只要环状分子在直链状分子上可以滑动或移动，则其长度没有特别限制。

- 30       进而，在本发明中，“直链状分子”的“直链”在涉及部分地包含本发明交联聚轮烷的化合物时是相对而言的。即，在部分地包含交联聚轮烷的化合物的情况下，化合物中部分地含有交联聚轮烷。在该交联聚轮烷中含有直链状分子。因此，直链状分子在化合物中也只是在非常局部的情况下才有。即使是非常局部，也如上所述，只要环状



分子在该直链状分子上可以滑动或移动，其长度就没有特别限制。

作为本发明的直链状分子，可以列举亲水性聚合物，例如聚乙烯醇或聚乙烯基吡咯烷酮、聚（甲基）丙烯酸、纤维素系树脂（羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等）、聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷、聚乙二醇、聚乙烯基缩醛系树脂、聚乙烯基·甲基醚、聚胺、聚乙烯亚胺、酪蛋白、明胶、淀粉等和/或这些的共聚物等；疏水性聚合物，例如聚乙烯、聚丙烯、及其与其它烯烃系单体的共聚物树脂等聚烯烃系树脂，聚酯树脂，聚氯乙烯树脂，聚苯乙烯或丙烯腈-苯乙烯共聚物树脂等聚苯乙烯系树脂，聚甲基丙烯酸甲酯或（甲基）丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物树脂等丙烯酸系树脂，聚碳酸酯树脂，聚氨酯树脂，氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂，聚乙烯醇缩丁醛树脂等；以及这些的衍生物或改性物。

这些当中，较好的是聚乙二醇、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二烯、聚丙二醇、聚四氢呋喃、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、和聚丙烯。特别好的是聚乙二醇。

本发明的直链状分子可以是其本身有高破坏强度者。化合物或凝胶的破坏强度取决于封端基与直链状分子的结合强度、环状分子彼此的结合强度等及其它因素，但如果本发明的直链状分子本身具有高破坏强度，则能提供更高的破坏强度。

本发明的直链状分子可以是其分子量在 1,000 以上例如 1,000 ~ 1,000,000，较好 5,000 以上例如 5,000 ~ 1,000,000 或 5,000 ~ 500,000，更好 10,000 以上例如 10,000 ~ 1,000,000、10,000 ~ 500,000 或 10,000 ~ 300,000 者。

进而，本发明的直链状分子，就“环境上优异”而言，较好的是如上所述的生物降解性分子。

本发明的直链状分子较好的是其两末端有反应基。通过具有这种反应基，就能容易地与封端基反应。反应基取决于所使用的封端基，但可以列举例如羟基、氨基、羧基、硫醇基等。

#### 环状分子

本发明的环状分子，只要是能与上述直链状分子包接的环状分子，任何环状分子都可以使用。

要说明的是，本发明中，“环状分子”系指包括环状分子在内的

各种环状物质。进而，本发明中，“环状分子”系指是实质上环状的分子或物质。即，“是实质上环状的”有像英文字母“C”那样并非完全闭环的含义，也有英文字母“C”的一端与多端并没有结合而具有重叠螺旋构造的含义。进而，即使是后述“双环分子”中的环，也可以与“环状分子”的“是实质上环状的”一样定义。即，“双环分子”的一个环或两个环也可以像英文字母“C”那样并非完全闭环的，还可以是英文字母“C”的一端与另一端并没有结合而具有重叠螺旋构造者。

作为本发明的环状分子，可以列举例如各种环糊精类（例如 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精、二甲基环糊精和葡萄糖基环糊精，这些的衍生物或改性物等）、冠醚类、苯并冠醚类、二苯并冠醚类、和二环己烷并冠醚类，以及这些的衍生物或改性物。

上述环糊精类和冠醚类等，环状分子的开口部大小因其种类异而。因此，可根据所使用的直链状分子的种类，具体地说，在把所使用的直链状分子视为圆柱状的情况下根据其圆柱断面的直径、直链状分子的疏水性或亲水性等，来选择所使用的环状分子。进而，在使用开口部相对大的环状分子和直径相对小的圆柱状直链状分子的情况下，也可以在环状分子的开口部包接2个以上直链状分子。

其中，环糊精类由于有生物降解性，因而，就上述的“环境上优异”而言是较好的。

较好的是使用 $\alpha$ -环糊精作为环状分子，和使用聚乙二醇作为直链状分子。

本发明的环状分子较好的是其环的外侧有反应基。环状分子彼此结合或交联时，用这种反应基就可以容易地进行反应。反应基也取决于所使用的交联剂等，但可以列举例如羟基、氨基、羧基、硫醇基、醛基等。进而，还可以使用上述封端反应时不与封端基反应的基团。

#### 封端基

本发明的封端基只要是能使环状分子保持由直链状分子变成串刺状的状态的基团，可以使用任何一种基团。作为这样的基团，可以列举例如有“庞大体积”的基团和/或有“离子性”的基团等。在此，所谓“基团”系指包括分子基和高分子基在内的各种基团。即，作为有“庞大体积”的基团，既可以是图1中模式化的用球形表示的基团，也可以是图4中表示成侧壁那样的固体支撑体。进而，通过有“离子

性”的基团的“离子性”与环状分子所具有的“离子性”相互影响，例如通过相互排斥，也可以使环状分子保持由直链状分子变成串刺状的形态。

进而，本发明的封端基，如上所述，只要是能保持成为串刺状的形态者，既可以是高分子的主链，也可以是侧链。在封端基是高分子 A 的情况下，既有以高分子 A 作为基体时在其一部分中包含本发明化合物的形态，反之，也有以本发明化合物作为基体时在其一部分中包含高分子 A 的形态。这样，通过与具有各种特性的高分子 A 组合，就能形成具有本发明化合物的特性与高分子 A 的特性的组合的复合材料。

具体地说，作为分子基的封端基，可以列举 2,4-二硝基苯基、3,5-二硝基苯基等二硝基苯基类，环糊精类，金刚烷基类，三苯甲基类，荧光黄类，和茈类，以及这些的衍生物或改性物。更具体地说，即使是在用 $\alpha$ -环糊精作为环状分子、和用聚乙二醇作为直链状分子的情况下，也可以列举环糊精类、2,4-二硝基苯基、3,5-二硝基苯基等二硝基苯基类、金刚烷基类、三苯甲基类、荧光黄类和茈类，以及这些的衍生物或改性物。

### 交联环状分子

本发明的化合物可以包含 2 个以上图 1 中所示的聚轮烷分子 1 并通过其环状分子 3 彼此结合或交联来得到。

交联中使用的 2 个以上聚轮烷分子既可以相同也可以不同。即，也可以是第 1 聚轮烷分子和与其不同的第 2 聚轮烷分子结合或交联形成的。也可以是，第 1 聚轮烷分子有第 1 环状分子、第 2 聚轮烷分子有第 2 环状分子而使第 1 环状分子与第 2 环状分子结合或交联形成的。此时，第 1 环状分子和第 2 环状分子既可以相同也可以不同。

第 1 环状分子和第 2 环状分子可以经由化学键交联。此时，化学键既可以是单键也可以是经由各种原子或分子的键。

环状分子，如上所述，较好的是在其环的外侧有反应基。特别好的是，在形成封端化聚轮烷分子之后用交联剂使环状分子彼此交联。此时，交联反应的条件必须是不使封端化聚轮烷的封端基脱除的条件。

进而，还可以使第 1 环状分子和与其不同的第 2 环状分子结合或交联。第 1 和第 2 环状分子可以分别具有能相互反应而形成键的反应

基。

进而，本发明的化合物除通过所述封端基的脱除而分解外，也可以通过切断交联环状分子的交联而分解。在这种情况下，通过切断交联，可以得到 2 个以上封端化聚轮烷。在本发明的化合物含有除聚轮烷外的其它成分的情况下，可以进行从交联中解放出来的聚轮烷的回收及其它成分的回收。

本发明中可以使用的交联剂，可以使用先有技术上已知的交联剂。可以列举例如氰脲酰氯、1, 3, 5-苯三酰氯、对苯二甲酰氯、表氯醇、二溴苯、戊二醛、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯（例如 2, 4-二异氰酸根合甲苯）、1, 1'-羰基二咪唑、和二乙烯基砷等。此外，也可以列举硅烷偶合剂（例如各种烷氧基甲硅烷）和钛烷偶合剂（例如各种烷氧基甲钛烷）等各种偶合剂。进而，还可以列举软质接触眼镜用材料中可以使用的各种光致交联剂，例如甲酰基苯乙烯基吡啶鎓等苊唑鎓盐系光致交联剂（参照 K. Ichimura 等人，Journal of polymer Science, Polymer Chemistry edition 20, 1411-1432 (1982)（本文文献列为本说明书的参考文献）），及其它光致交联剂，例如光致二聚型光致交联剂，具体地是肉桂酸、蒽、胸腺嘧啶类等。

交联剂较好的是其分子量不足 2,000、更好的是不足 1,000、进一步更好的是不足 600、最好的是不足 400。

在使用 $\alpha$ -环糊精作为环状分子、并使用交联剂交联的情况下，可以列举氰脲酰氯、2, 4-二异氰酸根合甲苯、1, 1'-羰基二咪唑、1, 3, 5-苯三酰氯、对苯二甲酰氯、以及四甲氧基甲硅烷和四乙氧基甲硅烷等烷氧基硅烷类等。特别好的是，使用 $\alpha$ -环糊精作为环状分子并使用氰脲酰氯作为交联剂。

在上述中，作为本发明的交联环状分子，主要描述了在形成聚轮烷之后使环状分子彼此交联而形成的情况。除此之外，还可以使用有交联环状分子结构的物质，即有第 1 环和第 2 环的“双环分子”。在这种情况下，例如使“双环分子”和直链状分子混合，在“双环分子”的第 1 环和第 2 环上使直链状分子包接成串刺状，就可以得到本发明的交联聚轮烷。在这种情况下，可以在包接之后用封端基使直链状分子的两端封闭。

本发明的化合物可以制备如下。

首先，使环状分子和直链状分子混合，来制备在环状分子的开口部由直链状分子包接成串刺状而形成的聚轮烷。在这个制备步骤中混合时，也可以使用各种溶剂。这种溶剂可以列举能使环状分子和/或直链状分子溶解的溶剂，或者能使环状分子和/或直链状分子悬浮的溶剂等。具体地说，可以根据本发明中所使用的环状分子和/或直链状分子等来适当选择。

聚轮烷制备时，较好的是控制在直链状分子上成为串刺状的环状分子数量。可以使至少 2 个环状分子在直链状分子上包接成串刺状。进而，环状分子在直链状分子上可以最大限度存在的量即最大包接量为 1 时，环状分子的数量可以以最大包接量的 0.001 ~ 0.6、较好 0.01 ~ 0.5、更好 0.05 ~ 0.4 的值存在。

上述环状分子的数量可以由混合时间、温度、压力、使所使用直链状分子的分子量变成高分子量等来控制。更具体地说，可以列举在环状分子的饱和溶液中溶解过剩的直链状分子。

本发明的聚轮烷，如上所述，较好的是环状分子不紧密地填充在直链状分子上。由于不紧密地填充，因而交联时能保持交联环状分子或直链状分子的可动距离。由于这种可动距离，如上所述，可以提供高破坏强度、高熵弹性、优异伸张性、和/或优异复原性，以及希望时的高吸收性或高吸湿性。

然后，从所得到的聚轮烷，以使环状分子不脱离串刺状态的方式用封端基使直链状分子的两末端封闭，制备封端化聚轮烷。

使所得到的封端化聚轮烷的环状分子彼此经由化学键结合而使 2 个以上的封端化聚轮烷交联，得到交联聚轮烷。

以下更具体地说明本发明化合物的制备方法。即，记载在用  $\alpha$ -环糊精作为环状分子、用聚乙二醇作为直链状分子、用 2,4-二硝基苯基作为封端基、用氰脲酰氯作为交联剂的情况下本发明化合物的制备方法。

首先，为了随后进行的封端化处理，使聚乙二醇的两末端改性成氨基，得到聚乙二醇衍生物。使  $\alpha$ -环糊精和聚乙二醇衍生物混合，制备聚轮烷。制备时，在以最大包接量为 1 的情况下，为使包接量相对于 1 而言达到 0.001 ~ 0.6，可以例如使混合时间为 1 ~ 48 小时、混合温度为 0℃ ~ 100℃。

一般来说,相对于聚乙二醇的平均分子量 20,000 而言,  $\alpha$ -环糊精可以包接最多 230 个。因此,这个值就是最大包接量。上述条件是使用聚乙二醇的平均分子量 20,000 时使  $\alpha$ -环糊精以平均 60~65 个(63 个)即最大包接量的 0.26~0.29 (0.28) 的值包接的条件。 $\alpha$ -环糊精的包接量可以用 NMR、光吸收、元素分析等予以确认。

通过使所得到的聚轮烷与溶解于 DMF 中的 2,4-二硝基氟苯反应,得到封端化聚轮烷。

然后,使所得到的封端化聚轮烷溶解于氢氧化钠水溶液中。向这种溶液中添加氰脲酰氯进行反应,就得到  $\alpha$ -环糊精彼此交联的交联聚轮烷。

进而,除上述方法外,使用交联环状分子即“双环分子”时,用以下方法就能得到本发明交联聚轮烷或交联聚轮烷。即,首先准备双环分子。双环分子,如上所述,有第 1 实质性环和第 2 实质性环。然后,使该双环分子和第 1 直链状分子以及第 2 直链状分子混合。制备在双环分子的第 1 环的开口部由第 1 直链状分子包接成串刺而在第 2 环的开口部由第 2 直链状分子包接成串刺状并由该双环分子交联的交联聚轮烷。然后,进行以使双环分子不脱离串刺状态的方式用封端基使该直链状分子的两末端封闭的步骤。

要说明的是,双环分子虽说是“双环”,但除第 1 实质性环和第 2 实质性环外,还可以有 1 个或 2 个以上的环。进而,作为双环分子,也可以使用有 2 个英文字母“C”结合而成的构造的分子。在这种情况下,可以在使直链状分子包接成串刺状之后或在用封端基封闭之后,使该“C”状的东西闭环。要说明的是,关于有 2 个英文字母“C”结合而成的构造的分子以及该分子的闭环,请参阅 M. Asakawa 等人, Angewante Chemie - International Edition 37 (3), 333 - 337 (1998), 和 M. Asakawa 等人, European Journal of Organic Chemistry 5, 985 - 994 (1999) (这些文献列为本说明书的参考文献)。

### 实施例

以下用实施例更具体地说明本发明。要说明的是,实施例只显示本发明的具体例,而不限定本发明。

### 实施例 1

#### 聚乙二醇两末端的活化

向 100ml 三角烧瓶中加入聚乙二醇（缩写为 PEG，平均分子量 20,000）4g 和干燥二氯甲烷 20ml，使 PEG 溶解。此溶液置于氩气氛围下，添加 1, 1'-羰基二咪唑 0.8g，继续在氩气氛围下在室温（20℃）搅拌、反应 6 小时。

- 5 上述得到的反应物倾入高速搅拌的二乙醚 300ml 中。静置 10 分钟后，有沉淀物的液体以 10,000 rpm 离心分离 5 分钟。取出沉淀物，在 40℃ 真空干燥 3 小时，得到生成物 3.74g。

- 所得到的生成物溶解于二氯甲烷 20ml 中。此溶液用 3 小时时间滴加到乙二胺 10ml 中，滴加后搅拌 40 分钟。所得到的反应物用旋转蒸发器脱除二氯甲烷，然后溶解于水 50ml 中，加入渗析管（级分分子量 10 8,000）中，在水中渗析 3 天。所得到的渗析物用旋转蒸发器干燥，进而，将此干燥物溶解于二氯甲烷 20ml 中，用二乙醚 180ml 再沉淀。有沉淀物的液体以 100,000 rpm 离心分离 5 分钟，在 40℃ 真空干燥 2 小时，得到在 PEG 两末端导入了氨基的生成物（缩写为 DAT-PEG）  
15 2.83g。要说明的是，也可以使用商业上可得的聚乙二醇二胺（缩写为 PEG-BA）（Fulka 公司制）代替这种生成物。

#### 聚轮烷的制备

- $\alpha$ -环糊精（缩写为  $\alpha$ -CD）3.6g 和 DAT-PEG（分子量约 2 万）0.9g 分别溶解于 80℃ 的水 15ml 中之后，将其混合，在 5℃ 冷藏 6 小时，  
20 制备了聚轮烷。然后，在 40℃ 真空干燥 12 小时。

#### 封端化聚轮烷的制备

- 上述得到的聚轮烷加入 100ml 的三角烧瓶中。另外，准备一种将 N, N-二甲基甲酰胺 10ml 和 2, 4-二硝基氟苯 2.4ml 混合而成的溶液，将此混合溶液滴加到加入了聚轮烷的烧瓶中，封入氩气，在常温下反  
25 应。5 小时后，向混合物中添加二甲基亚砷 40ml，制成透明溶液。将水 750ml 剧烈搅拌，并滴加此溶液，得到浅黄色沉淀物。这种沉淀物再次溶解于二甲基亚砷 50ml 中，将此溶解物滴加到剧烈搅拌的 0.1% 氯化钠水溶液 700ml 中，再次沉淀。此沉淀物用水和甲醇洗涤，洗涤后以 10,000 rpm 离心分离 1 分钟，各进行 3 次。所得到的物质在 50℃  
30 真空干燥 12 小时，得到封端化聚轮烷 3.03g。

#### 封端化聚轮烷中的 $\alpha$ -CD 量

所得到的封端化聚轮烷中包含的  $\alpha$ -CD 量是用光吸收测定和 NMR

求出的。测定结果表明，包接了 63 个 $\alpha$ -CD。另一方面，可以通过计算求出，在所使用的 PEG 上紧密填充 $\alpha$ -CD 的情况下，最大包接量是 230 个。从这个计算值和光吸收测定与 NMR 的测定值可以看出，本实施例中使用的封端化聚轮烷的 $\alpha$ -CD 量是最大包接量的 0.28。

#### 5      交联聚轮烷的制备

把封端化聚轮烷 100mg 溶解于 1 N 氢氧化钠水溶液 0.5ml 中。向此溶液中混合氰脲酰氯 35mg 溶解于 1 N 氢氧化钠水溶液 0.5ml 中的溶液，引发了交联反应。在常温下 3 小时后，确认了凝胶化。这种凝胶经确认就是交联聚轮烷凝胶。

10      这种凝胶是显示出在水中的膨胀率为约 40 倍的、透明、黄色的交联聚轮烷凝胶。

所得到凝胶中包含的 PEG 量即使是约 2.5 重量%也无妨，所得到的凝胶拿在手中像球一样弹时，观察到良好的弹性。进而，当给凝胶以张力时可伸张 2 倍以上，而当消除该张力时恢复到原来形状。

15      凝胶干燥后，用水溶胀时可溶胀到干燥重量的约 400 倍。即，可以看出，吸收了凝胶中含有的 PEG 的约 1,600 倍的水。

#### 交联聚轮烷的分解

上述得到的凝胶加入高温即 50℃、强碱即 1 N 氢氧化钠水溶液中时，7 小时后凝胶溶解。此溶液用高速液相色谱法-质谱仪等考察时，  
20      表明此溶液中有 DAT-PEG、2,4-二硝基苯酚、交联 $\alpha$ -CD、和（未交联的） $\alpha$ -CD。即，显然，交联聚轮烷在能使封端脱除的条件下放置时，可容易地分解成各种成分。

#### 实施例 2

除在实施例 1 的“交联聚轮烷的制备”中用二甲基亚砜（DMSO）  
25      代替 1 N 氢氧化钠水溶液作为溶剂外，用同实施例 1 一样的方法得到交联聚轮烷。但在“交联聚轮烷的制备”步骤中配制氰脲酰氯的 DMSO 溶液时边保持 25℃边使氰脲酰氯溶解于 DMSO 中。进而，凝胶化反应在 50℃需要 2 小时。

30      这样得到的凝胶，同实施例 1 一样，显示出高弹性、优异的伸张性、优异的复原性、和高的溶剂吸收性。

#### 实施例 3~5

用同实施例 2 一样的方法，得到交联聚轮烷。但作为交联剂，代



替氰脲酰氯的是，在实施例 3 中使用四乙氧基甲硅烷，在实施例 4 中使用 1,1'-羰基二咪唑、在实施例 5 中使用 2,4-二异氰酸甲苯酯。

这样得到的凝胶，同实施例 1 一样，显示出高弹性、优异的伸张性、优异的复原性、和高的溶剂吸收性。

#### 5      实施例 6

##### 两末端有活性基的聚合物的制备

向 100ml 三角烧瓶中加入 PEG（平均分子量 7 万）4.0g 和干燥二氯甲烷 30ml，置于氩气氛围下，使 PEG 溶解。向此溶液中进行进一步添加 N,N'-羰基二咪唑（CDI）0.8g，继续在氩气氛围下，在室温（20℃）  
10 搅拌、反应 15 小时。然后，得到 PEG 两末端用羰基二咪唑活化的 CDI-PEG。

向 300ml 三角烧瓶中加入二乙醚 100ml，高速搅拌。向其中倾入上述得到的溶液，析出 CDI-PEG 之后进行离心分离。沉淀物 CDI-PEG 进一步用二乙醚洗涤 2 次，然后真空干燥，得到干燥重量 3.81g 的 CDI-  
15 -PEG。

所得到的 CDI-PEG 溶解于二氯甲烷 30ml 中，得到溶液。这种溶液边搅拌边向该溶液中滴加乙二胺 5ml。滴加后，进行 1.5 小时搅拌。

所得到的溶液滴加到高速搅拌的二乙醚 200ml 中，析出了两端有氨基的 DAT-PEG。离心分离后真空干燥。进而，对所得到的干燥物  
20 用二氯甲烷和二乙醚进行 3 次析出精制，得到干燥重量为 2.82g 的 DAT-PEG。

##### 聚轮烷的制备

水 30ml、 $\alpha$ -CD 3.6g 和 DAT-PEG 1.2g 在 80℃加热 1 小时，制成透明溶液。然后，在 5℃冷藏 12 小时，得到包接络合的糊状物。

25 将 2,4,6-三硝基苯磺酸钠二水合物 120mg 溶解于硼酸盐 pH 标准液（pH 9.2）6.0ml 中，配制一种溶液。此溶液混合、搅拌到上述包接糊状物中。1 小时后，进一步追加水 20ml，进一步继续反应 1 小时。所得到的东西离心分离后，生成物用水（80℃）40ml 洗涤 5 次。然后，干燥，得到聚轮烷 1.27g。

##### 30      聚轮烷的凝胶化

上述得到的聚轮烷 100mg 溶解于二甲基亚砷（DMSO）1ml 中。向此溶液中添加四乙氧基甲硅烷 50 $\mu$ l。此溶液在 70℃反应 12 小时的

结果，得到柔软、黄色透明的凝胶。要说明的是，已确认四乙氧基甲基硅烷是与聚轮烷中 $\alpha$ -CD的OH基反应并使 $\alpha$ -CD彼此交联的。

#### 产业上利用的可能性

本发明的包含交联聚轮烷的化合物，因具有其特性例如高吸收性、  
5 均匀膨胀性、和/或弹性或粘弹性，可以应用于种种制品中。可以列举  
例如轮胎橡胶、包装材料、琼脂培养基、布料、运动鞋等的鞋底垫材、  
汽车或各种装置的缓冲材（保险杠）、利用其高吸水性的玩具、装置  
摩擦部分的涂材（例如泵的壳体或滑动部分用的涂材）、粘合剂、密  
10 封用的密封材、利用其吸水性的除湿剂或结露去除材，类似于水床的  
床垫用填充材、特撮用材料或模型材料、软质接触眼镜用材料（尤其  
有高含水率和/或优异强度的软质接触眼镜用材料）、轮胎用材料、电  
泳用凝胶、以树胶等为准的新型食材、狗用胶、人工角膜、人工水晶  
体、人工玻璃体、人工皮肤、人工肌肉、人工关节、或人工软骨等，  
以及丰胸用材料等含有生物体适合性材料的生物材料、湿布材或创伤  
15 被覆材等体外用的医疗用材料、药物输送系统、耳塞、湿衣服（wet  
suit）、棒球场外野壁上设置的保护垫、个人计算机臂架、童用尿布、  
卫生巾或大人用失禁用品等一次性卫生用品，照像用感光材料、芳香  
剂、各种涂料和含有上述涂材的涂材等涂布剂，分离功能膜、水溶胀  
橡胶、止水带、土袋、拔椿用材料、油中水分脱除材料、调湿材、吸  
20 湿凝胶剂、除湿剂、室内人工滑雪场的人工雪用材料、建筑物用耐火  
被覆材、抗泥石流材料、混凝土敷设用材料等的混凝土制品，废泥凝  
胶化剂、逸泥防止剂、土壤保水剂、或育苗用培养基等绿化材料，色  
谱仪担体用材料、生物反应器担体用材料、或燃料电池的各种要素材  
料，例如电解质等各种电池材料等。

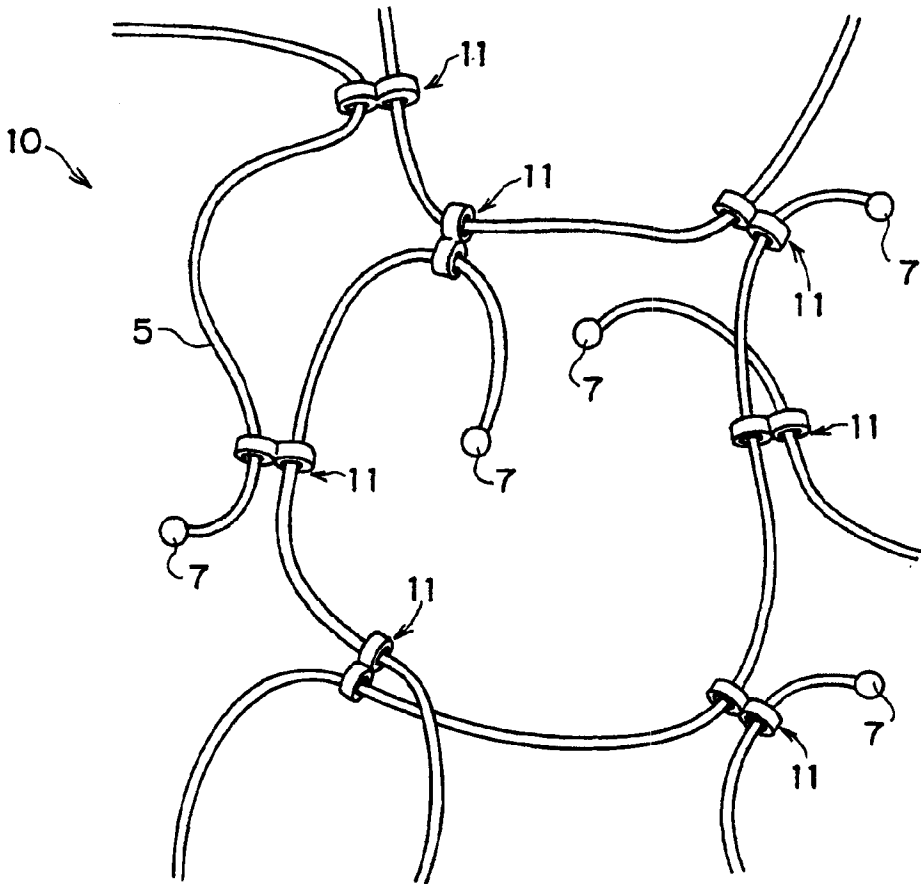


图 3

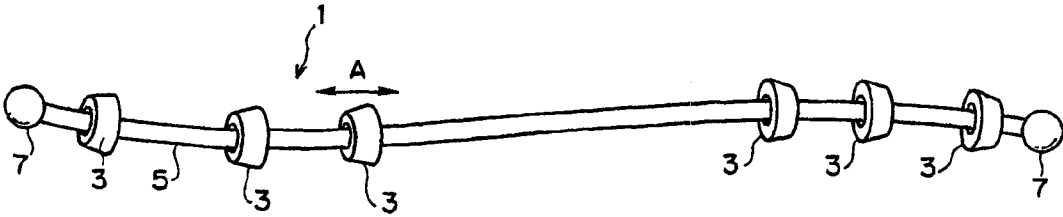


图 1

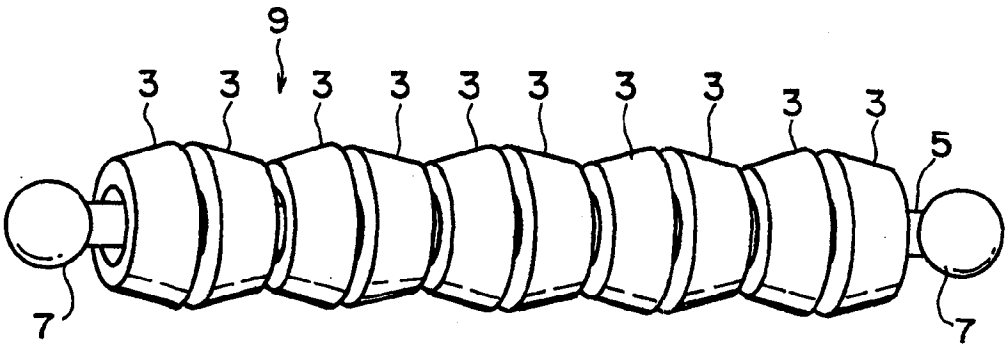


图 2

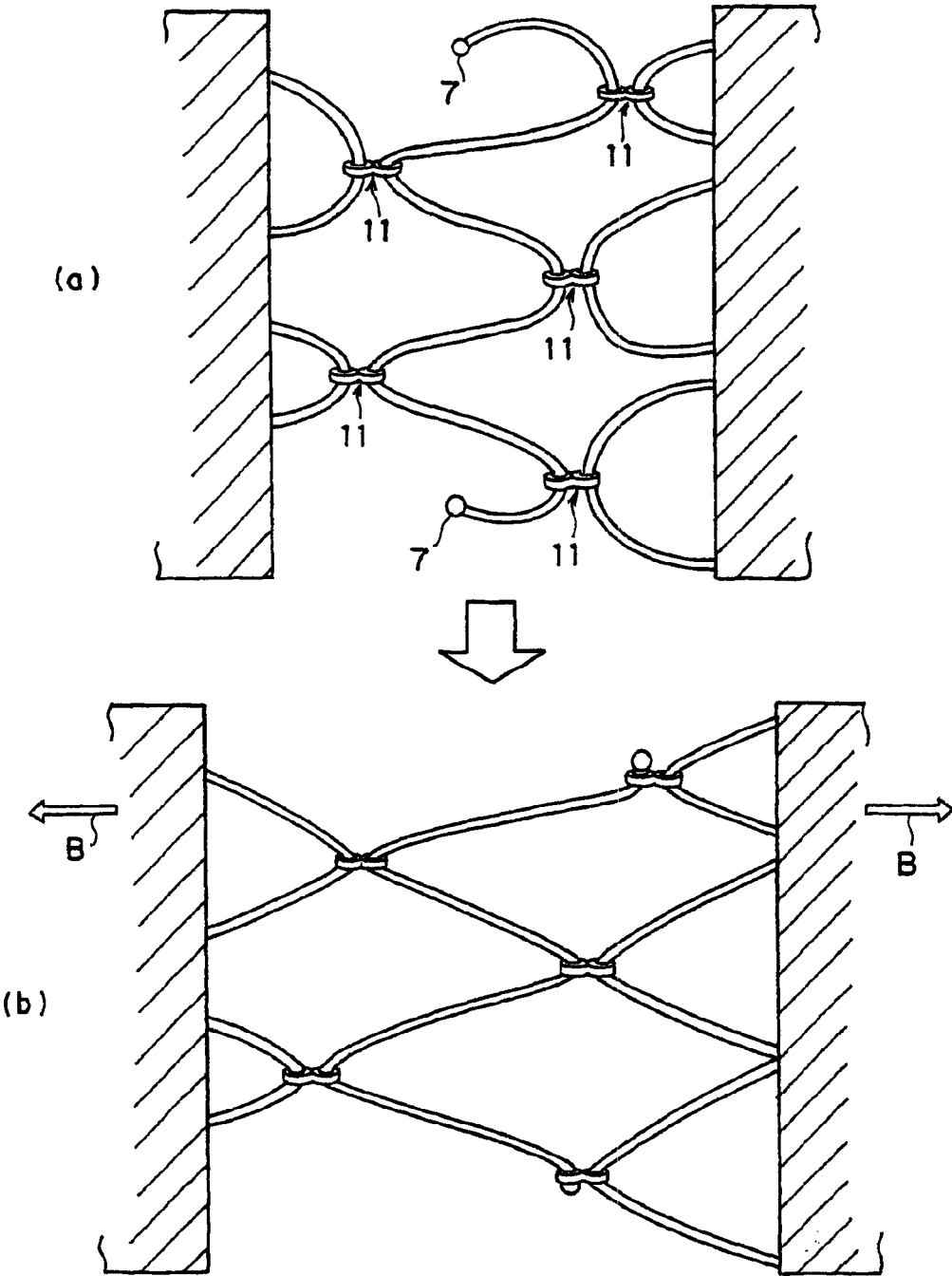


图 4